

Emisiones difusivas de CO₂ en áreas con actividad volcánica reciente (Campo de Calatrava, España)

Noé García-Martínez (1), Idael Francisco Blanco-Quintero (1), Juan Carlos Cañaveras(1), Ángel Fernández-Cortés (2), Társilo Girona (3), David Benavente (1*)

(1) Dpto. de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante, 03690, San Vicente del Raspeig (España)

(2) Dpto. de Biología y Geología. Universidad de Almería, 04120, Almería (España)

(3) Geophysical Institute, University of Alaska Fairbanks, AK 99775 (Estados Unidos)

* Corresponding author: david.benavente@ua.es

Palabras Clave: Emisiones de CO₂, volcanes, geoquímica. **Key Words:** CO₂ degassing, volcanoes, geochemistry.

INTRODUCCIÓN

El Campo Volcánico de Calatrava (CVC), situado en el centro-sur de España, está considerado como una de las zonas emisoras de CO₂ más importantes de la España peninsular. En él existen áreas de emisiones de CO₂ difusivas, en suelos, rocas y aguas (Elio *et al.*, 2015, Nisi *et al.*, 2019). La existencia de dichas manifestaciones de actividad geotermal indica que el sistema no está totalmente inactivo. Sin embargo, el nivel freático ha bajado considerablemente debido a la alta actividad agrícola, desapareciendo recientemente áreas en las que se detectaba burbujeo de CO₂, haciendo que estas sean más difíciles de localizar y monitorizar. Este trabajo se centra en un área del Río Jabalón que integra suelos sobre cuarcitas fracturadas y aguas superficiales con burbujeo visible y constante; esta área es menos activa que otras, como la Cañada Real, pero es más accesible para el muestreo. El objetivo es evaluar la naturaleza de las aguas en relación con el termalismo, así como el papel del contenido en humedad del suelo en la generación y transmisión de CO₂ difusivo, analizando su origen y flujos.

CONTEXTO GEOLÓGICO Y METODOLOGÍA

La zona de estudio está constituida por un basamento paleozoico de cuarcitas Armóricas (Ordovícico Inferior), así como pizarras y en menor proporción areniscas y calizas, cubierto por sedimentos del Cenozoico tardío (López-Ruiz *et al.*, 1993). Este basamento presenta grandes pliegues, y está cortado por sistemas de fracturas y fallas. Desde el Mioceno tardío hasta el Cuaternario hubo un vulcanismo monogénético, principalmente hawaiano, estromboliano e hidromagmático. El magma es de composición básico-alcalina y ultra-alcalina, y rico en fluidos (H₂O-CO₂). El vulcanismo está asociado a sistemas de fallas que facilitaron su ascenso, así como la emisión de fluidos hidrotermales que formaron depósitos de Mn. La actividad geotérmica aún está activa en el área, como evidencia la existencia de los llamados hervideros (zonas de burbujeo de CO₂ en agua) y puntos de emanación de CO₂ (en suelo o roca).

Los datos fueron tomados en el Río Jabalón en enero de 2024, un mes cálido y húmedo. En esa zona el burbujeo es constante en un pequeño lago (~700 m²). Las muestras de suelo se analizaron en el laboratorio para la obtención del contenido volumétrico en agua (θ), la densidad real (picnometría de He) y la volumétrica (pesando un volumen seco conocido), la porosidad (ϕ) y la granulometría (con tamices y difracción láser). La composición mineral se obtuvo con difracción de rayos X (Bruker D8-Advance) sobre muestra total. Los coeficientes de difusión de CO₂ (D) en el suelo se obtuvieron para diferentes θ .

Las medidas de flujo de CO₂ se realizaron en campo con una campana de acumulación (Li-8100, Li-Cor). Se recolectaron dos muestras de gas con jeringuillas al principio y al final de cada medida para analizar tanto $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ como la concentración de CO₂, (C_{CO_2}) (Picarro G2201-i Analyzer). De cada par de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}$ se obtuvo el valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ fuente ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2,0}$) a partir de la ordenada en el origen en el diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ versus $1/C_{\text{CO}_2}$ (Keeling plot). Las medidas de flujo se realizaron en zonas cercanas y alejadas a la principal familia de fracturas (dirección NE-SW). Las aguas se caracterizaron fisicoquímicamente (pH, temperatura y conductividad eléctrica) in-situ con una sonda HANNA HI98194 en diferentes zonas del lago, así como en el laboratorio con cromatografía iónica para las especies mayores, ICP-MS para los elementos traza y valoración para los bicarbonatos. El cálculo del índice de saturación (IS) y de la presión parcial en equilibrio de CO₂ (pCO₂) se realizó con el software PHREEQC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los suelos analizados están compuestos por cuarzo, y en menor proporción por calcita y arcillas. La densidad real es 2765,1 kg m⁻³ y la volumétrica es 1770,1 kg m⁻³. A partir de las densidades se ha obtenido una porosidad de $\phi = 36.0\%$. La distribución del tamaño de sus partículas concluyó que el suelo es un 59.5 ± 1.8 % tamaño arena, 35.2 ± 1.4 % limo y, el 5.3 ± 0,4 % restante tamaño arcilla (*sandy loam texture* según la clasificación de USDA). El θ del suelos 17 ± 1 %, un valor intermedio suficiente para generar CO₂ biótico y modificar el transporte difusivo.

El coeficiente de difusión de CO₂ en el suelo varía con θ principalmente a valores superiores al 25 %. Se ha utilizado la expresión potencial $D/D_0 = 0,12 (\phi - \theta)^{0,29}$ ($R^2 = 0,9419$) para obtener el coeficiente de difusión relativo D/D_0 ($D_0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ m² s⁻¹, coeficiente de difusión del CO₂ en el aire). El término $(\phi - \theta)$ corresponde al contenido de aire en los poros. Si aumenta θ en el suelo, disminuye el tamaño de los poros, reduciendo fuertemente la difusión de gas en el suelo.

Los valores de flujos medidos en las zonas asociadas a fracturas son mayores (39,79 ± 7,90 g m⁻² d⁻¹) que los flujos medidos en las zonas adyacentes (21,13 ± 1,63 g m⁻² d⁻¹) (valores similares a los observados en Elío *et al.*, 2015).

En

las zonas alejadas de las fracturas, el valor $\delta^{13}C_{CO_2,0}$ es cercano a -26,50 ‰ (indicando un origen biótico del gas generado por degradación de materia orgánica y respiración del suelo), mientras que en las zonas cercanas a las fracturas es de -17,31‰ (mezcla de la componente biótica y endógena del gas). Si consideramos como primera aproximación un valor de $\delta^{13}C_{CO_2,0}$ de -5,0 ± 0,7 ‰ como valor de origen endógeno (Nisi *et al.* 2019), entonces la proporción de mezcla de CO₂ endógeno-biótico es cercana al 50 %.

El agua analizada en el Río Jabalón tiene una naturaleza SO₄(Cl)-Ca(Mg) según la clasificación de Piper, altamente mineralizada como muestra su alta conductividad eléctrica (2,9 mS/cm), y con pH ligeramente básico (pH=7,52) debido a su alta mineralización. La alta concentración de elementos traza como el Li, B, Mn, Fe, Sr y Ba indica un carácter hidrotermal de las aguas. El agua se encuentra ligeramente saturada en calcita (IS=0,48) y la pCO₂ en equilibrio es 10^{-1,66} atm, destacando el alto contenido de CO₂ que presente en el sistema.

CONCLUSIONES

El Campo Volcánico de Calatrava es una zona activa en emisión de CO₂ asociada a zonas de fracturación. La composición y características de las aguas muestran un marcado termalismo asociado. Sin embargo, la contribución de las aguas tenderá a ser menor por el descenso del nivel freático. Los flujos difusivos muestran un proceso competitivo entre generación y transporte de CO₂. Para bajos θ en el suelo, la fuente de CO₂ es endógena y el flujo es elevado. Si el valor es intermedio, incrementa el flujo de CO₂ biótico, y se reduce el flujo magmático debido al cierre del sistema poroso. Finalmente, para contenidos de humedad elevados, el flujo tiende a disminuir fuertemente debido a la baja actividad biológica y al cierre completo de los poros, afectando también al flujo difusivo del CO₂ endógeno. Este estudio se complementará con termografía satélite para detectar potenciales zonas activas de emisión de CO₂.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos: MCIU (PID2022-139990NB-I00), NASA NIP award (80NSSC21K2074), CEUE-GV (CIAICO/2023/179) y la beca FPU a Noé García-Martínez (FPU20/05157).

REFERENCIAS

- Elío, J., Ortega, M.F., Nisi, B., Mazadiego, L.F., Vaselli, O., Caballero, J. y Grandia, F. (2015): CO₂ and Rn degassing from the natural analog of Campo de Calatrava (Spain): Implications for monitoring of CO₂ storage sites. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 32, 1-14. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.10.014.
- Lopez-Ruiz, J., Cebria, J.M., Doblas, M., Oyarzun, R., Hoyos, M., Martín, C., (1993): Cenozoic intra-plate volcanism related to extensional tectonics at Calatrava, central Iberia. *J. Geol. Soc.* 150, 915–922. DOI: 10.1144/gsjgs.150.5.0915.
- Nisi, B., Vaselli, O., Elío, J., Giannini, L., Tassi, F., Guidi, M., Darrah, T.H., Maletic, E.L., Delgado-Huertas, A. y Marchionni, S. (2019): The Campo de Calatrava Volcanic Field (central Spain): Fluid geochemistry in a CO₂-rich area. *Appl. Geochem.* 20, 153-170. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.01.011.